

Електронни рН - метри.

Тъй-като тема на тези бележки е “електронната” страна на измерването, “физиката и химията” се разглеждат само за определяне изискванията към рН-метрите.

Концентрацията (активността) на водородните йони е показател за киселинността на разтворите. Тя се дефинира като отрицателен логаритъм от активността $pH = -\lg A_{H^+}$ или концентрацията $pH = -\lg C_{H^+}$. В литературата се срещат и двете дефиниции за рН.

За измерване се използват специални електроди които генерират напрежение, като между него и концентрацията има връзка. Напрежението по-скоро е пропорционално на активността на йоните. За да се измери действителната стойност на рН се използват допълнителни електроди така, че измерването винаги се осъществява с два електрода – измервателен и сравнителен (каломелов). В много случаи двата електрода са поместени в един корпус – комбиниран електрод. Обикновено електродите са оформени като епруветки с много тънки (често стъклени) мембрани. Напрежението от двата електрода е:

$$E - E_0 = -(2,3RT/Z_{H^+}F).(pH - pH_0)$$

R – универсална газова константа

F – константа на Фарадей

T – абсолютна температура

Z_{H^+} брой заряди (за водородния атом = 1)

Тази формула е универсална и при подходящи електроди се използва за измерване на концентрацията и на други йони – например нитрати. Във всички случаи сравнителният електрод трябва да има стабилен и повторяем потенциал.

От формулата се вижда, че изходното напрежение, освен от концентрацията (рН) зависи и от околната температура. Числената стойност на коефициента, като се заместят константите във формулата, е $54,197 + 0,1984T$, т.е около $59,16mV/pH$ за температура $25^{\circ}C$.

Стойностите на рН се променят в границите от -2 за концентрирани киселини до 16 за най-силните основи, като за неутрален разтвор $pH=7$.

Електродите са сложни изделия и трудно се изработват с еднакви параметри. Освен това в процеса на експлоатация те променят параметрите си – най-вече спада чувствителността. Това налага да се предвидят възможности за настройки. Електрическата верига се затваря през електрода, през тънката стъклена мембрана, която е по-скоро изолатор. Това предполага много високо изходно съпротивление на електрода, което в зависимост от конкретното изпълнение е от 10-1000MΩ. Еквивалентната схема на електрода включва и две времеконстанти – едната за достигане на динамично равновесие на йоните, а другата за изравняване на температурите на електрода и разтвора – общо около 1-2 min.

Като се обобщи всичко това, изискванията към електронния рН-метър са следните:

- да измерва постоянно напрежение в обхвата от -1000mV до 1000mV.
- да има много високо входно съпротивление $>10^{12} \Omega$.
- коефициентът му на предаване да зависи от температурата.
- да се настройва лесно и бързо към използвания електрод.

Някои от тези изисквания не са трудно изпълними - 0.001 рН (това е максималната разумна разрешаваща способност при измерване на рН) означава около 50μV разрешаваща способност за измерване на напрежение. В същото време изискването за високо входно съпротивление ($>10^{12} \Omega$ по стандарт) е проблем. Съвременните операционни усилватели и специалните двойки MOS транзистори имат достатъчно високо входно съпротивление ($>10^{14} \Omega$), но трудността се определя от индуктирането на смущения върху това високо съпротивление и от влиянието на захранващата мрежа. Измервателният електрод заедно с разтвора са една голяма “антена” която събира всякакви

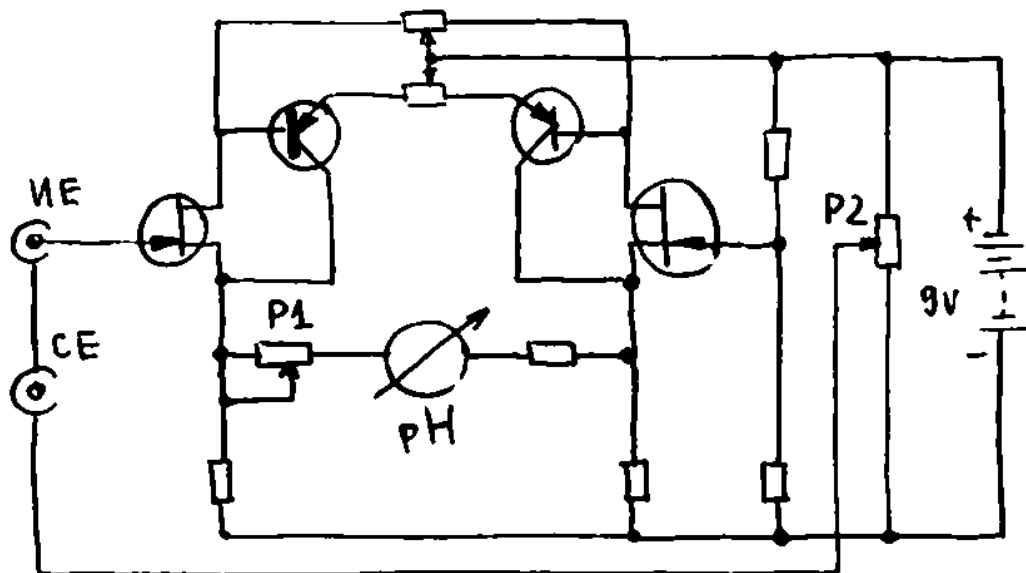
електромагнитни излъчвания. Затова при някои приложения се налага автономно захранване от батерия и освен това синхронизация на измерването с мрежовата честота.

Промяната на коефициента на предаване от температурата се реализира автоматично или ръчно. Това става като се променя коефициентът на усилване чрез промяна на резисторите в ОБ – хардуерен подход или програмно като се променят коефициентите във формулата. За тази цел трябва да се измерва или задава температурата, като известен проблем при това измерване е устойчивостта на корозия на сензора за температура.

Настройката на уреда към електрода включва двете “класически” настройки – на наклона и на нулата. Обикновено за настройка се използват така наречените буферни разтвори. Това са стандартни разтвори със стабилни параметри които запазват стойността на рН при значително разреждане и замърсяване. При това се използват поне два еталонни разтвора, като стойностите на техните рН се препоръчва да са в краищата на обхвата в който ще се използва уреда. При по-съвременните уреди настройката е почти автоматизирана – електродът се поставя в единия буферен разтвор и се въвежда стойността на неговия рН, след това операцията се прави и с другия разтвор. Софтуерът по две точки изчислява правата линия на характеристиката. При ръчна настройка е по-трудно и се налагат няколко итерации. Първо се настройва наклона на характеристиката, като се нагласява стойността на разликата между рН на двата разтвора. След това характеристиката се “нулира” чрез настройка на точната стойност. Това може да стане с трети разтвор с рН в средата на обхвата. Желателно е качеството на настройка да се провери с други разтвори. За получаване на точност 0,001рН уредите се калибрират преди самото измерване, за 0,01 – ежедневно и т.н. Това се налага поради особеностите на електрода, а не на електронната част. При интензивна работа “животът” на един електрод е 1-2 години.

Друга особеност на електродите е времето за едно измерване – обикновено продължава 1-5 min. Критерий за край е скоростта на промяната на резултата и зависи от исканата точност. Поточните и модерни уреди имат вградени алгоритми за прогнозиране на резултата. По хода на показанието, като се знае поведението на електрода, се “предвижда” крайното показание. Разбира се грешката е по-голяма, но работата се ускорява 5-10 пъти.

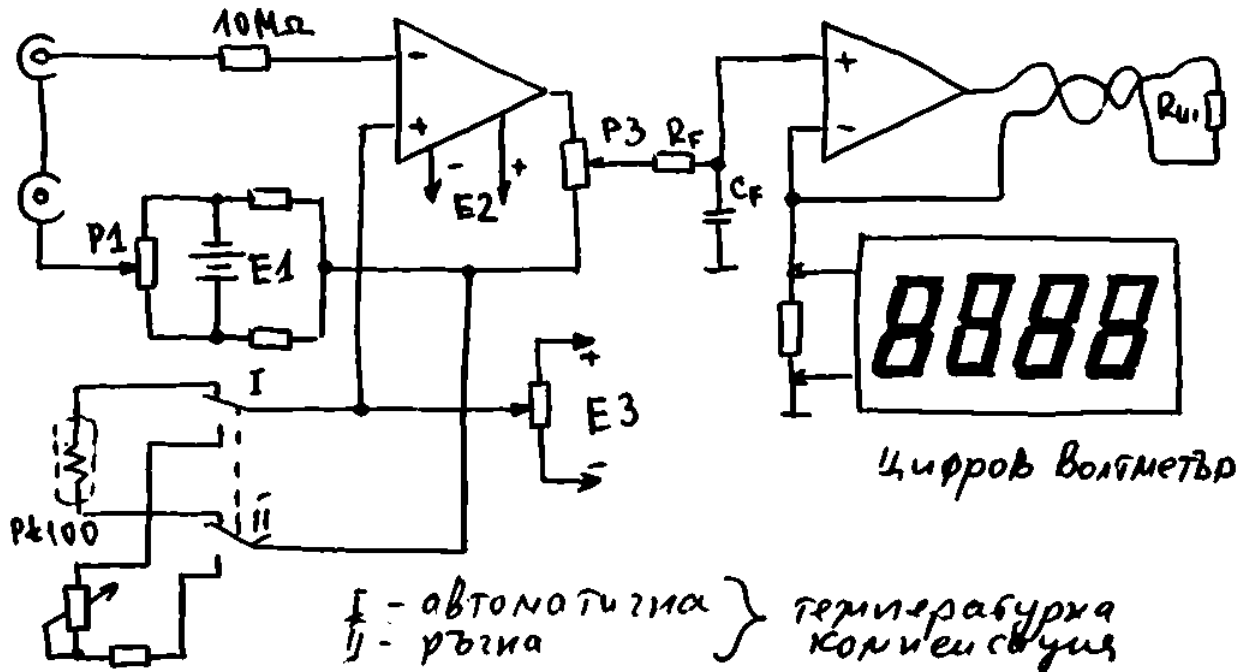
По-долу са дадени примери за рН-метри. Първата схема е на прост, преносим, батериен уред. За голямо входно съпротивление се използват съставни FET+биполярни транзистори. С потенциометрите в горната част на схемата се извършва постояннотоков баланс. Другите два



P1 - наклон на характеристиката
P2 - нулиране

потенциометъра P1 и P2 служат за настройка на рН електрода. Не е предвидена температурна компенсация затова за по-голяма точност калибрирането трябва да става непосредствено преди измерването. С този уред се постига точност 0,05-0,1 рН. На схемата не е показан превключвателя с който се проверява състоянието на батерията.

Следващата схема е на по-сложен уред с цифрова индикация. Предназначен е за приложение в промишлеността. Затова е предвиден и токов интерфейс. За получаване на голямо



входно съпротивление входното напрежение (от електрода) се подава между входа и изхода на усилвателя. Така входното съпротивление на ОУ се умножава по коефициента на усилване. Настройката на нулата се извършва във входната верига, като към напрежението на електрода се подава подходящо компенсиращо напрежение с потенциометъра P1. Този подход изисква отделен източник на напрежение E1. Температурната компенсация се осъществява с промяна на един от резисторите на обратната връзка с които се задава коефициентът на усилване на стъпалото. Стойността на потенциометъра P3 е подбрана така, че заедно с температурния коефициент на Pt100 да се получи искания коефициент $0,1984 \cdot T$. Предвидени са два режима на температурна компенсация – автоматичен с термо-сензор Pt100 и ръчен при което на мястото на сензора се включва потенциометър. Стойността на потенциометъра се нагласява (по подходяща скала) така, че да съответства на стойността на Pt100 за температурата при която се извършва измерването. Настройката на наклона на характеристиката става с потенциометъра P3, като с него се променя коефициентът на предаване. Потенциометърът към източника E3 е за постоянно-токово нулиране на преобразувателя на напрежение в ток и на волтметъра. От голямо значение е изработването на захранващия модул и мрежовия трансформатор. Върху входното съпротивление и електрода, при 1-2 pF проходен капацитет между първичната и вторичната намотка на трансформатора, се индуцират около 20V от мрежовото напрежение.

Въпроси:

1. Какво е рН, колко е рН на неутрален разтвор?
2. Какви са особеностите на измервателния електрод?
3. Какви са основните изисквания към електронния рН-метър?
4. Как може да се ускори измерването?
5. Какво трябва да е входното съпротивление на рН-метъра?
6. Какви настройки са необходими на електронния рН-метър?